

**Process and apparatus for the treatment of perfluorinated and hydrofluorocarbon gases for the purpose of destroying them**

Patent Number: ☐ US5965786  
Publication date: 1999-10-12  
Inventor(s): MOISAN MICHEL (CA); DE SAINT ETIENNE CLAUDE (FR); COEURET FRANCOIS (FR); ROSTAING JEAN-CHRISTOPHE (FR)  
Applicant(s):: AIR LIQUIDE (FR)  
Requested Patent: ☒ EP0820801  
Application Number: US19970901399 19970728  
Priority Number (s): FR19960009475 19960726  
IPC Classification: B01J19/08  
EC Classification: B01D53/32B, B01D53/70  
Equivalents: ☐ FR2751565, ☐ JP10165753

**Abstract**

A process for treating perfluorinated and/or hydrofluorocarbon gases, comprising the steps of creating an atmospheric-pressure gas plasma in at least one hollow dielectric tube; making the gases to be treated flow through the at least one dielectric tube in contact with the plasma for the purpose of dissociating molecules of the gases into reactive compounds; and reacting the reactive compounds with a corresponding reactive element for the purpose of destroying them.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 820 801 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
28.01.1998 Bulletin 1998/05

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: B01D 53/70, B01D 53/32

(21) Numéro de dépôt: 97401628.9

(22) Date de dépôt: 08.07.1997

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV RO SI

(30) Priorité: 26.07.1996 FR 9609475

(71) Demandeur: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME  
POUR  
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES  
GEORGES CLAUDE  
75321 Paris Cédex 07 (FR)

(72) Inventeurs:  
• Rostaing, Jean-Christophe  
78530 Buc (FR)  
• Coeuret, François  
78280 Guyancourt (FR)  
• de Saint Etienne, Claude  
91400 Orsay (FR)  
• Moisan, Michel, c/o Université De Montreal  
Montreal H3C, Quebec (CA)

(74) Mandataire: Vesin, Jacques et al  
L'AIR LIQUIDE, S.A.,  
Service Propriété Industrielle,  
75 quai d'Orsay  
75321 Paris Cédex 07 (FR)

(54) Procédé et installation de traitement de gaz perfluorés et hydrofluorocarbonés en vue de leur destruction

(57) Ce procédé de traitement de gaz perfluorés et hydrofluorocarbonés comporte les étapes consistant à :

- créer un plasma gazeux (17) à pression atmosphérique dans au moins un tube creux diélectrique (16);
- faire circuler lesdits gaz à traiter dans ledit au moins un tube diélectrique (16) en contact avec ledit plas-

ma gazeux en vue de la dissociation des molécules constitutives desdits gaz pour former des composés réactifs, notamment fluorés ; et  
- faire réagir lesdits composés réactifs formés avec un élément réactif correspondant (12) en vue de leur destruction.

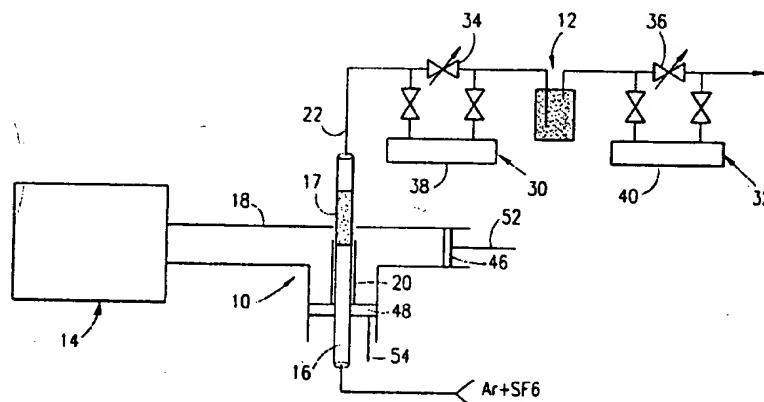


FIG.1

EP 0 820 801 A1

## Description

La présente invention est relative à un procédé de traitement de gaz perfluorés, en particulier per-fluorocarbonés, ainsi qu'hydrofluorocarbonés, en vue de leur destruction, ainsi qu'à une installation de traitement mettant en oeuvre un tel procédé.

La réduction des émissions gazeuses induites par l'activité humaine, soupçonnées de pouvoir contribuer à un réchauffement global du climat par augmentation de l'effet de serre, est aujourd'hui une préoccupation importante des instances internationales. L'élaboration de directives et recommandations au niveau de chaque pays, harmonisées dans le cadre de conventions à l'échelle mondiale, en est aujourd'hui à un stade relativement avancé. Les Etats concernés pourraient à relativement court terme, dans une étape ultérieure, prendre des dispositions légales contraignantes.

Actuellement l'attention des industriels et des gouvernements se porte essentiellement sur l'espèce gazeuse à effet de serre la plus connue, à savoir le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), dont les flux de rejet et la concentration dans l'atmosphère sont de très loin les plus importants.

Toutefois, d'autres gaz peuvent avoir des contributions également importantes à un possible réchauffement du climat bien que les volumes de leur rejet soient inférieurs de plusieurs ordres de grandeur à celui de  $\text{CO}_2$ . Ce sont les composés perfluorés (PFC) et hydrofluorocarbonés (HFC). En effet, ces gaz présentent des durées de vie dans l'atmosphère et des absorptions dans l'infrarouge qui donnent lieu à un "pouvoir de réchauffement global" pouvant être de plusieurs ordres de grandeur au-dessus du dioxyde de carbone.

Ainsi, le tétrafluorure de carbone ( $\text{CF}_4$ ) n'existe qu'à une concentration moyenne d'environ une partie par million (ppmv) dans l'atmosphère terrestre contre 300 à 400 ppmv pour le  $\text{CO}_2$ . En revanche, sa durée de vie dans l'atmosphère est estimée à environ 50000 ans contre 100 pour le  $\text{CO}_2$ , tandis que son absorption dans l'infrarouge est considérablement plus élevée.

La situation de ces gaz est également particulière en raison de leur utilisation répandue dans l'industrie des semi-conducteurs. Ils sont employés pour la gravure en plasma des motifs des circuits intégrés et surtout pour le nettoyage, également par plasma, des réacteurs de dépôt de couches minces. Ils ne sont pas consommés en totalité par ces procédés et donnent lieu à des flux résiduels loin d'être négligeables.

Par rapport à beaucoup d'autres secteurs, l'industrie microélectronique a été très tôt sensibilisée au problème du retraitement des effluents gazeux. Il existe plusieurs raisons à cet état de fait, dont l'une est le caractère spectaculairement dangereux de certains des produits mis en oeuvre : très haute toxicité, caractère hautement corrosif et délétère pour les voies respiratoires, inflammabilité et explosibilité. Il est donc assez compréhensible que cette industrie soit également la

première à se préoccuper de la limitation des rejets des gaz perfluorés et hydrofluorocarbonés à effet de serre, qui représentant une nuisance potentielle de nature tout à fait différente, étant en général peu réactifs et d'une toxicité faible à nulle.

En outre, certains producteurs de ces gaz ont choisi de prendre dès à présent des initiatives contraignantes vis à vis de leurs clients, devançant l'évolution prévisible du contexte réglementaire officiel, par exemple en ne fournissant plus les utilisateurs qui ne prennent pas les mesures appropriées pour détruire ou récupérer un pourcentage minimal (par exemple 80%) du  $\text{C}_2\text{F}_6$  non réagi sortant des machines de procédé.

Par conséquent, les fabricants de circuits intégrés cherchent actuellement à solutionner rapidement le problème de la réduction des émissions de  $\text{C}_2\text{F}_6$  et plus généralement de tous les PFC et HFC.

L'idée d'une étape intermédiaire consistant à utiliser préférentiellement dans les procédés les molécules qui parmi cette gamme ont les plus faibles pouvoirs de réchauffement globaux, est parfaitement illusoire.

En effet, le choix d'une molécule pour un procédé particulier, de gravure ou de nettoyage du réacteur, est régi par ses propriétés spécifiques. Il n'existe que très peu de substitutions envisageables, spécialement au niveau du nettoyage qui est aujourd'hui l'application impliquant les plus grandes consommations de gaz actifs, et pour lequel  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$  et  $\text{NF}_3$  apparaissent à peu près incontournables pour des raisons de rapidité du procédé.

On doit donc dans tous les cas envisager soit une destruction soit une récupération des gaz perfluorés et hydrofluorocarbonés non réagis dans les procédés et qui seraient autrement rejetés à l'atmosphère.

Il existe plusieurs solutions a priori envisageables pour la destruction des PFC et des HFC, qui ont atteint des niveaux de maturité différents sur le plan technique et commercial.

A l'heure actuelle, seule la destruction pyrolytique par brûleur fait l'objet d'une industrialisation avec des équipements disponibles sur le marché.

Dans ces systèmes, la molécule à détruire est décomposée thermiquement grâce à la chaleur fournie par la combustion de gaz naturel et/ou d'hydrogène. Après décomposition, le fluor se trouve sous forme d'espèces chimiques acides très réactives, HF notamment, qu'il est ensuite très aisé de détruire par réaction sur une solution aqueuse alcaline.

Cette technique est à ce jour largement utilisée. Elle présente toutefois de nombreux inconvénients.

Comme tout processus de combustion dans l'air, elle génère des oxydes d'azote qui sont eux même nuisibles pour l'environnement et font ou vont faire l'objet de limitations réglementaires spécifiques quant à leurs émissions. De plus, si le gaz combustible est le gaz naturel, des quantités importantes de  $\text{CO}_2$  vont être générées.

Le potentiel de réchauffement global de l'atmos-

phère ainsi engendré est très inférieur à celui du gaz fluoré que l'on détruit. Cependant, de nombreux auteurs estiment que cette émission de  $\text{CO}_2$  est un élément dissuasif pour la dissémination de la technologie, notamment parce que la réglementation sur le dioxyde de carbone évolue plus rapidement que celle sur les PFC et HFC.

En fait, le gaz naturel n'est que partiellement utilisé, voire totalement absent, pour la destruction des composés PFC et HFC. En effet, pour obtenir des rendements de destruction élevés (95 à 99%), surtout dans le cas des composés les plus stables tels que  $\text{SF}_6$  et  $\text{CF}_4$ , il est nécessaire de brûler de l'hydrogène, et ce en quantité importante. Cela pose naturellement des problèmes de coût et plus encore de sécurité, limitant fortement l'intérêt des utilisateurs potentiels.

Pour pallier ces inconvénients, on a envisagé le traitement des PFC et des HFC par décomposition thermochimique sur un solide, voire la réaction complète pure et simple avec ce solide. Cependant, la grande stabilité de ces molécules restreint singulièrement la gamme des matériaux envisageables, et les températures nécessaires demeurent en général élevées.

Les seuls résultats intéressants ont été obtenus avec des catalyseurs à base de métaux nobles extrêmement coûteux. On n'a pas encore identifié de solide plus commun susceptible d'offrir des efficacités de destruction réalistes, comme c'est le cas avec d'autres molécules pour lesquelles il existe des systèmes commerciaux satisfaisants.

Devant la difficulté que représente la destruction des composés perfluorés et hydrofluorocarbonés, on peut envisager une autre voie pour en réduire les émissions, à savoir la récupération de ces produits après séparation du mélange d'effluents émis par les réacteurs de procédé. En fait, cette technique n'est pas totalement concurrente de la destruction. En effet, les choix technologiques peuvent être influencés par certains facteurs ayant trait par exemple aux contraintes réglementaires ou aux usages professionnels dans le pays concerné.

C'est ainsi qu'aux Etats-Unis les unités de fabrication des semiconducteurs comportent en général un réseau de collecte et de traitement centralisé des effluents gazeux alors qu'au Japon la pratique va plutôt dans le sens de petits systèmes de traitement proches du point d'émission.

Or, les technologies connues de récupération ne sont rentables que pour des débits importants et sont particulièrement adaptées pour des solutions centralisées.

Par ailleurs, on ne sait pas aujourd'hui réaliser des systèmes de destruction pour des débits élevés. Les concepts de destruction et de récupération sont complémentaires et doivent être développés en parallèle.

Il existe donc en tout état de cause un besoin pour des systèmes de destruction plus efficaces, moins coûteux et moins contraignants que les brûleurs à hydrogène.

Le but de l'invention est de pallier les inconvénients des procédés connus de traitement de gaz PFC et HFC et de fournir un procédé de traitement de gaz perfluorés et hydrofluorocarbonés en vue de leur destruction pour réduire les émissions de ces gaz dans l'atmosphère, peu coûteux et d'une mise en oeuvre relativement aisée.

Elle a donc pour objet un procédé de traitement de gaz perfluorés et/ou hydrofluorocarbonés, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes consistant à :

- créer un plasma à pression atmosphérique dans au moins un tube creux diélectrique ;
- faire circuler lesdits gaz à traiter dans ledit au moins un tube diélectrique en contact avec ledit plasma en vue de la dissociation des molécules constitutives desdits gaz pour former des composés réactifs, notamment fluorés ; et
- faire réagir lesdits composés réactifs formés avec un élément réactif correspondant en vue de leur destruction.

Le procédé selon l'invention peut en outre comporter une ou plusieurs caractéristiques suivantes :

- l'étape de création du plasma gazeux consiste à faire circuler un gaz vecteur dans ledit tube diélectrique et à exciter et ioniser ledit gaz vecteur au moyen du champ électrique d'une onde électromagnétique progressive de surface circulant dans ledit gaz vecteur et dans ledit tube diélectrique de manière à créer une colonne de plasma hors d'équilibre thermodynamique local ;
- l'onde de surface est produite au moyen d'un excitateur d'ondes de surface de type surfatron-guide ;
- ledit gaz vecteur est constitué par exemple d'argon ;
- les gaz perfluorés sont choisis notamment parmi  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{SF}_6$ , et  $\text{NF}_3$  et les gaz hydrofluorocarbonés sont choisis parmi  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HF}_5$  et  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$  ;
- le procédé comporte en outre une étape de mélange des gaz à traiter avec au moins un gaz adjuvant, préalable à ladite étape de circulation desdits gaz dans lesdits au moins un tube diélectrique ;
- le gaz adjuvant est constitué d'oxygène ;
- ladite étape consistant à faire réagir lesdits composés réactifs, avec ledit élément réactif correspondant consiste à faire réagir les composés réactifs avec un élément réactif choisi parmi de la chaux sodée, de l'eau et une solution aqueuse alcaline.

L'invention a également pour objet une installation de traitement de gaz perfluorés et/ou hydrofluorocarbonés en vue de leur destruction, pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement tel que défini ci-dessus, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un excitateur d'ondes de surface à hautes fréquences associé à un guide d'ondes adapté pour acheminer les ondes produi-

les par lesdits au moins un excitateur d'ondes vers au moins un tube creux diélectrique alimenté en un gaz vecteur pour y créer un plasma à pression atmosphérique et dans lequel circulent lesdits gaz à traiter, les molécules desdits gaz perfluorés et/ou hydrofluorocarbonés étant dissociées au sein du plasma pour former des composés réactifs, notamment fluorés, et au moins une unité de traitement desdits composés réactifs disposée en sortie d'un tube creux diélectrique correspondant.

L'installation selon l'invention peut en outre comporter une ou plusieurs caractéristiques suivantes:

- chaque excitateur d'ondes de surface est équipé d'un manchon cylindrique en matériau conducteur à l'intérieur duquel est monté un tube diélectrique correspondant et comporte une zone de concentration des ondes incidentes dans un espace compris entre la paroi interne dudit excitateur et une extrémité libre dudit manchon en vue d'y créer un champ électrique coaxial audit tube ;
- ledit manchon comporte un cylindre interne dans lequel est monté ledit tube diélectrique et un cylindre externe délimitant avec ledit cylindre interne une chambre de refroidissement alimentée en liquide de refroidissement ;
- ledit manchon et ledit tube à décharge étant séparés par un espace cylindrique, l'installation comporte des moyens d'alimentation dudit espace en gaz de refroidissement ;
- ledit tube creux diélectrique est constitué par l'association de deux tubes creux diélectriques proprement dits, disposés de façon coaxiale, et entre lesquels est ménagée une chambre cylindrique alimentée en gaz vecteur, lesdits gaz perfluorés et/ou hydrofluorocarbonés circulant dans le tube interne ;
- en variante, le tube diélectrique est réalisé en un matériau insensible aux espèces fluorées excitées notamment en une céramique telle que l'alumine ;
- l'installation comporte en outre un tube en silice coaxial audit tube diélectrique et entre lesquels circule un fluide de refroidissement ;
- chaque excitateur d'ondes de surface est muni de moyens de réglage d'impédance comportant un piston coaxial formant piège en quart d'onde, espacé de la paroi du manchon cylindrique externe dans lequel coulisse le piston ;
- la paroi de chaque excitateur d'ondes de surface voisine de la zone de concentration des ondes incidentes est amincie ;
- lesdites au moins une unité de traitement desdits composés stables réactifs sont constituées chacune par une cartouche de chaux sodée ;
- l'installation comporte au moins deux excitateurs d'ondes de surface à hautes fréquences placés en série, au moins deux unités de traitement desdits gaz réactifs, notamment fluorés, disposées chacune en sortie d'un excitateur correspondant, et au moins une unité de déshydratation interposée entre

lesdits au moins deux excitateurs ;

- lesdits excitateurs d'ondes de surface sont constitués chacune par un excitateur de type surfatron-guide.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description suivante, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématisée d'une installation de traitement de gaz perfluorés et hydrofluorocarbonés selon l'invention ;
- la figure 2 est une vue en coupe longitudinale d'un excitateur de plasma et du réacteur de traitement associé ;
- la figure 3 est une section transversale selon la ligne III-III d'un élément du réacteur de la figure 2 ;
- la figure 4 est un spectre infrarouge d'un mélange gazeux en sortie du tube diélectrique montrant la décomposition de  $\text{SF}_6$  ;
- la figure 5 est un spectre infrarouge du mélange gazeux de la figure 4 en sortie de la cartouche de chaux sodée, montrant la composition résiduelle après traitement ;
- la figure 6 est un spectre infrarouge d'un mélange gazeux en sortie du tube diélectrique montrant la décomposition de  $\text{C}_2\text{F}_6$  ;
- la figure 7 est un spectre infrarouge du mélange gazeux de la figure 6 en sortie de la cartouche de chaux sodée montrant la composition résiduelle après traitement ;
- la figure 8 est une vue en coupe longitudinale d'un réacteur de production de plasma selon un autre mode de réalisation ; et
- la figure 9 représente une installation de traitement de gaz perfluorés et hydrofluorocarbonés selon un autre mode de réalisation.

Sur la figure 1, on a représenté une vue schématisée d'une installation de traitement de gaz perfluorés, en particulier perfluorocarbonés, ainsi qu'hydrofluorocarbonés, en vue de leur destruction.

Le but de cette installation est de placer un gaz à traiter dans un champ électrique suffisamment intense pour réaliser une décharge électrique par ionisation du gaz, par suite de l'arrachement d'électrons des molécules du gaz initialement neutres.

Sous l'action de cette décharge, les molécules du gaz sont dissociées pour former des radicaux de tailles plus petites que les molécules initiales, et, par suite, des atomes individuels. En outre, de nouvelles molécules ou de nouveaux fragments moléculaires se forment avec des propriétés chimiques différentes de celles des molécules initiales.

Cette installation est destinée à être montée par exemple en sortie d'un équipement de fabrication de circuits intégrés en vue du traitement des PFC et HFC et

en particulier de la conversion de ces effluents gazeux peu réactifs en composés réactifs susceptibles d'être traités selon une technique classique de destruction des effluents acides, comme un traitement sur milieu alcalin, en solution ou solide.

Pour assurer cette conversion, l'installation selon l'invention comporte un dispositif applicateur de champ à hautes fréquences désigné par la référence numérique 10, constitué par un excitateur d'ondes de surface, en vue de la production d'un plasma, pour assurer la conversion des gaz à traiter en gaz réactifs correspondants, en particulier fluorés, et une cartouche de chaux sodée 12 assurant la destruction des gaz convertis par le dispositif générateur de plasma 10.

L'installation comporte, associés à l'applicateur de champ à hautes fréquences 10, un générateur de micro-ondes 14, un tube à décharge 16 dans lequel circule l'effluent gazeux à traiter ainsi qu'un gaz vecteur approprié, et dans lequel est créé le plasma 17, ainsi qu'un guide d'ondes 18.

L'applicateur de champ à haute fréquence est constitué par un applicateur de type surfatron-guide assurant, en coopération avec le guide d'ondes 18, l'acheminement du rayonnement micro-onde créé par le générateur de micro-ondes 14 vers le tube à décharge 16.

Dans l'exemple considéré, et comme représenté sur la figure 1, le gaz vecteur est constitué par de l'argon (Ar) et l'effluent gazeux à traiter est  $SF_6$ .

On voit également sur la figure 1 que le tube à décharge 16 est disposé dans un manchon 20, en matériau conducteur et dont la structure sera décrite en détail en référence à la figure 2. Il est relié en aval, en considérant le sens d'écoulement des gaz, à l'extérieur de l'applicateur de champ 18, à une canalisation 22 d'acheminement des gaz convertis vers la cartouche 12.

On voit également sur la figure 1 que la canalisation 22 comporte deux ensembles de dérivation 30 et 32 commandées par des vannes 34 et 36 correspondantes et sur lesquelles viennent se monter de façon étanche des cellules d'échantillonnage 38 et 40 en vue de l'analyse des gaz par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.

Ces cellules sont des cellules de type simple passage "SPECTRA-TEC" de longueur d'environ 100 mm, ce qui donne une limite de détection amplement suffisante pour l'application envisagée.

On notera que la canalisation 22 est réalisée entièrement en Téflon® PFA, polymère extrêmement résistant aux produits corrosifs. En effet, la durée de vie des composants métalliques, y compris l'acier inoxydable de type 316L est très réduite dans les conditions d'utilisation envisagées.

La description de l'ensemble constitué par le guide d'onde 18 et le tube à décharge 16 va maintenant être faite en référence aux figures 2 et 3.

Comme mentionné précédemment, le guide d'onde 18 est associé à l'applicateur surfatron-guide 10.

Le surfatron-guide 10 comporte une première partie

42 formant guide d'onde proprement dit destinée à l'acheminement du rayonnement micro-onde guidé par le guide d'ondes 18 et incident selon le sens désigné par la flèche F sur la figure 2 et une deuxième partie d'adaptation d'impédance composée de deux éléments, un premier élément 44, coaxial au tube à décharge 16 et appelé par la suite partie coaxiale, et le piston en guide d'onde 46 sur la figure 1.

Par ailleurs, la partie coaxiale 44 a une forme de cylindre dans lequel est monté axialement déplaçable un piston d'accord 48 coaxial au tube à décharge 16 et formant piège en quart d'onde. Il est fixé sur une rondelle 50 de coulissement avantageusement réalisée en Téflon®.

Le surfatron-guide 10 est en outre muni de moyens de commande du réglage de la position axiale des pistons 46 et 48, constitués par des tiges 52 et 54 actionnables manuellement par un utilisateur en vue de l'ajustement en impédance du système générateur de micro-onde/guide d'onde avec le système surfatron-guide/plasma par déplacement des pistons d'accord 48 et de court-circuit 46.

Il est à noter que le piston coaxial 48 assure un court-circuit sans contact au moyen d'un piège en quart de longueur d'onde permettant un fonctionnement à grande puissance ainsi qu'un entretien quasi nul.

En outre, une vis 56 est prévue dans le corps de la partie coaxiale 44 en vue du blocage du piston d'accord 48 en position après avoir effectué le réglage.

On voit en outre sur la figure 2 qu'une butée 58 réglable de limitation du déplacement du piston d'accord 48 est prévue sur la tige de commande 54 correspondante en vue du pré-réglage de l'accord.

Comme mentionné précédemment, le tube à décharge 16 est disposé dans le manchon 20 et est monté axialement déplaçable par rapport à la partie coaxiale 44 et au piston d'accord 48. Le corps de la partie coaxiale 44 comporte en outre un organe de maintien du manchon 20 en position, constitué par une vis 62 transversale.

En se référant en particulier à la figure 3, on voit que le manchon 20 comporte deux parois 64 et 66 coaxiales délimitant entre elles une chambre cylindrique 68 en communication avec un circuit 70 de refroidissement par eau, partiellement représenté sur la figure 2.

On conçoit que, en fonctionnement, de l'eau circule entre les parois interne 64 et externe 66 assurant ainsi le refroidissement du manchon 20.

Par ailleurs, le manchon 20 est relié, à l'aide d'une bride de raccordement 72 appropriée à une canalisation 74 d'alimentation en air comprimé en vue de provoquer un courant d'air forcé dans l'interstice 75 entre le tube à décharge 16 et la paroi interne 66 du manchon 20 conducteur pour provoquer un refroidissement supplémentaire.

Ceci est nécessaire pour le fonctionnement à la pression atmosphérique à laquelle le gaz du plasma atteint des températures nettement inférieures à celles

des électrons mais néanmoins susceptible d'entraîner, en l'absence de refroidissement, la fusion du tube à décharge 16.

On voit sur la figure 2 qu'une extrémité libre du manchon 20 débouche dans le guide d'onde 42 et délimite avec la paroi interne de celui-ci un interstice de lancement 76 ou "gap" par l'intermédiaire duquel l'énergie micro-onde localisée en ce point est transmise au plasma par une onde de surface.

Il est à noter que la section de la paroi du surfatron-guide 18 voisine de l'interstice de lancement 76 est amincie à une épaisseur comprise entre 0,5 et 0,7 mm par enlèvement de matière dans la paroi externe du guide d'onde 42 afin de ne pas entraver l'excitation des ondes de surface, faute de quoi des pertes importantes de puissance micro-ondes apparaîtraient par échauffement dans la structure constitutive de la paroi du guide d'onde 42.

Il est également à noter que l'interstice de lancement 76 est réglable par déplacement axial du manchon 20 dans la partie coaxiale 44 et par blocage à l'aide de la vis 62. Ce réglage permet d'optimiser l'accord d'impédance en évitant la formation d'un arc électrique dans l'interstice de lancement 76 lorsque l'installation fonctionne à des puissances micro-ondes élevées.

On voit par ailleurs sur la figure 2 que le tube à décharge 16 est relié, à l'aide d'un raccord approprié 78 à une conduite 80 d'alimentation en gaz vecteur, constitué d'argon comme mentionné précédemment, en vue de son injection dans le tube sous forme annulaire, et dont le rôle sera décrit en détail par la suite.

On voit enfin sur cette figure qu'une extrémité libre du tube à décharge 16 est reliée à un raccord 82, schématiquement représenté, en vue de la connexion du tube à décharge 16 à une source d'alimentation en mélange gazeux à traiter, non représentée.

Il est à noter que le tube à décharge est réalisé en matériau diélectrique. Selon un premier mode de réalisation, ce tube 16 est constitué par un tube creux en silice 83 comportant un diamètre externe par exemple égal à 8 mm et un diamètre interne par exemple égal à 6 mm.

On conçoit que la construction du surfatron-guide et du tube à décharge permet de concentrer le rayonnement micro-onde produit par le générateur 14 dans l'interstice de lancement 76 de manière à faire se propager dans le tube à décharge 83 (figure 3) et dans le mélange gazeux ionisé qu'il contient une onde électromagnétique progressive de surface dont le champ électrique associé maintient une décharge dans le mélange gazeux. Cette constitution permet donc que le champ électrique de l'onde incidente soit communiqué au plasma selon la direction axiale du tube à décharge 16 à travers l'interstice de lancement 76.

Le plasma ainsi engendré se présente sous la forme d'une colonne et sa densité électronique décroît à partir de l'interstice de lancement selon une fonction connue.

Le diamètre du tube à décharge 16 est choisi suffisamment petit pour obtenir un unique filament de plasma centré sur l'axe du tube qui puisse être établi de manière stable et reproductible. En effet, lorsque l'on opère à pression atmosphérique, pour des diamètres suffisamment grands, le diamètre du plasma lui-même n'augmenterait pas, et l'effluent gazeux à traiter circulant à la périphérie subirait une interaction de plus en plus atténuée avec les espèces actives du plasma. En outre, plusieurs filaments de plasma pourraient se former avec un comportement erratique et une possibilité de collage contre la paroi du tube à décharge ce qui provoquerait une dégradation de ce dernier.

Il est à noter, qu'afin d'augmenter les débits admissibles, il est possible d'associer en parallèle plusieurs tubes à décharge de petits diamètres, ou de monter en série plusieurs applicateurs de micro-ondes sur un même tube.

La disposition qui vient d'être décrite permet de créer, sur le trajet de l'effluent gazeux à traiter, un plasma qui est le siège d'excitations énergétiques électroniques très élevées, correspondant à des températures de plusieurs dizaines de milliers de kelvins, permettant ainsi, par collisions électroniques, une transformation avec un rendement élevé des molécules de l'effluent gazeux, d'un état relativement inerte chimiquement vers un état réactif.

Il est à noter que le plasma créé par cette installation est un plasma hors d'équilibre thermodynamique local (ETL).

Dans ce type de plasma, seuls les électrons présents dans le milieu sont portés à des énergies élevées, les températures des espèces ioniques et neutres restant beaucoup plus basses, en fait souvent assez proches de la température ambiante. Dans un système qui n'est pas en équilibre thermodynamique, un grand nombre d'états peuvent être atteints en jouant sur les paramètres de la décharge, par exemple la fréquence du champ électromagnétique, le diamètre du tube à décharge, et la composition du mélange gazeux à traiter, en y ajoutant des adjuvants.

Par contre, si l'on considère le cas des plasmas en équilibre thermodynamique local (ETL), où toutes les espèces se trouvent à une même température très élevée (de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de K), le bilan réactionnel total n'est pas toujours favorable pour l'accomplissement d'un processus de transformation chimique particulier.

Comme dans tout système en équilibre thermodynamique local l'état final de la transformation est déterminé essentiellement par la température du système. Des chemins de réactions indésirables peuvent être favorisés aussi bien que les transformations élémentaires utiles au résultat recherché. De plus, l'enthalpie très importante du milieu entraîne des contraintes d'implantation (refroidissement...) outre que l'entretien de cette enthalpie est énergétiquement très coûteux.

On conçoit donc que les décharges réalisées en de-

hors de l'équilibre thermodynamique local sont à la fois plus efficaces énergétiquement et offrent la possibilité de trouver des conditions de fonctionnement davantage optimisées pour réaliser la transformation des molécules envisagées.

Les niveaux d'excitations énergétiques très élevés qu'atteignent certaines espèces fluorées dans la décharge peuvent les rendre particulièrement agressives chimiquement vis-à-vis du tube à décharge, pouvant entraîner le perçage de la paroi de ce dernier en quelques minutes.

Pour résoudre le problème de l'attaque du tube à décharge, on voit sur la figure 3 une configuration où ce tube comporte deux tubes coaxiaux en silice, à savoir un premier tube creux externe 83 à décharge proprement dit, de diamètre externe par exemple égal à 8 mm et de diamètre interne par exemple égal à 6 mm, et un tube creux interne 84, de faibles diamètres, de diamètre externe par exemple égal à 4 mm et de diamètre interne par exemple égal à 2 mm, permettant d'injecter le mélange gazeux à traiter dans la zone de décharge.

Ces tubes délimitent une chambre cylindrique 85 permettant l'injection d'argon, à l'aide du raccord 78, autour du tube interne 84, créant ainsi un gainage du gaz réactif en vue de réduire le taux d'espèces corrosives susceptible d'arriver sur la paroi du tube à onde de surface.

Le tube interne 84 ne sert qu'à injecter le mélange gazeux à traiter dans la zone de décharge, il se trouve situé entièrement à l'extérieur de cette dernière, ne supporte la propagation d'aucune onde électromagnétique de surface, et ne joue aucun rôle dans l'entretien du plasma, faute de quoi il serait lui aussi très rapidement dégradé.

Plus précisément, son extrémité aval ne dépasse pas celle du manchon interne conducteur 20 et aucun tronçon de ce tube ne se trouve dans l'interstice de lancement.

Différents résultats expérimentaux vont maintenant être exposés en référence aux figures 4 à 7.

La destruction de  $SF_6$  va tout d'abord être décrite en référence aux figures 4 et 5.

Ces figures sont des spectres d'absorbance infrarouge en fonction du nombre d'ondes du gaz traité échantillonné respectivement en sortie du tube à décharge 16 et en sortie de la cartouche de chaux sodée 12.

L'effluent gazeux à traiter est constitué de  $SF_6$  sous un débit de 50 sccm ( $cm^3$  standard par minute) avec une dilution d'argon de 300 sccm, la puissance micro-ondes incidente étant fixée à 300 W.

Préalablement, et comme mentionné précédemment, le réglage d'accord d'impédance du générateur de plasma 10 est effectué en agissant sur la longueur de l'interstice de lancement 76, sur la position du piston d'accord coaxial 48 et sur la position du piston de court-circuit en guide d'onde 46.

Il est à noter que seuls les deux derniers réglages,

à savoir le réglage du piston d'accord 48 et du piston de court-circuit 46 peuvent être manœuvrés en temps réel, le plasma étant allumé, en utilisant les tiges de manœuvre 52 et 54.

Par ailleurs, l'interstice de lancement 76 ne peut être ajusté que par approximations successives, les modifications étant faites sans allumer le plasma pour ne pas exposer l'opérateur à un rayonnement de fuite incompatible avec les normes de sécurité. L'accord étant réalisé, on obtient une puissance réfléchie de quelques watts seulement.

En fonctionnement, on constate que le gainage à l'argon 85 est d'une bonne efficacité pour ralentir l'attaque du tube à décharge 16.

En se référant à la figure 4, la décharge étant établie, l'analyse en amont de la cartouche 12 révèle une absence de pics correspondants à  $SF_6$ , tandis qu'apparaissent des raies d'absorption caractéristiques de produits formés par les réactions dans la décharge parmi lesquels on identifie notamment  $SO_2$  à  $2510,9\text{ cm}^{-1}$  et  $1373,1\text{ cm}^{-1}$ ,  $SO_2F_2$  à  $1503,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $1269,9\text{ cm}^{-1}$  et  $886,1\text{ cm}^{-1}$ , et  $SiF_4$  à  $1824,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $1190,8\text{ cm}^{-1}$  et  $1023,1\text{ cm}^{-1}$ , l'attaque du tube de silice jouant un grand rôle dans la génération de ces produits. Tous ces produits sont remarquables par leur caractère plus ou moins acide.

Sur la figure 5, on voit qu'en aval de la cartouche de chaux sodée 12 seules subsistent des bandes correspondant à de la vapeur d'eau, ce qui s'explique par le fait que, d'une part, la chaux sodée présente normalement un degré d'humidité assez élevé, d'ailleurs nécessaire à son efficacité de réaction avec les espèces réactives fluorées et, d'autre part, que la chaîne de traitement débouche finalement à l'air libre. Il est également à noter qu'un très faible pic de  $SF_6$  à  $947\text{ cm}^{-1}$  apparaît en régime transitoire dû à la désorption de  $SF_6$  préalablement absorbé par la surface interne de la canalisation 22. Ce pic disparaît rapidement en régime de flux permanent.

On remarque donc que le résultat recherché, à savoir la disparition totale de  $SF_6$  est atteint après traitement.

Ainsi, une telle installation montée en aval d'un réacteur de fabrication de circuits intégrés assure la destruction quasi totale des effluents gazeux et aussi un rejet de produits de transformation dans l'atmosphère en dessous de limites imposées par une réglementation ou consacrées par la pratique dans l'industrie micro-électronique.

En se référant aux figures 6 et 7, on voit que la même technologie de traitement peut s'appliquer à  $C_2F_6$ , dont les molécules présentent actuellement le plus grand intérêt commercial pour le nettoyage par plasma des réacteurs de dépôt de couches minces, car sa dissociation dans les décharges radiofréquences employées dans ce cas est plus aisée, ce qui conduit à une concentration nettement accrue d'espèces actives dans la décharge, d'où une vitesse d'attaque substantiellement augmentée.



Dans le cas de cette molécule cependant, il existe a priori une difficulté en raison de dépôts éventuels d'une couche mince solide de carbone amorphe sur la paroi interne du tube à décharge 16. Ce film de carbone amorphe aurait nécessairement une fonction diélectrique différente de celle de la silice (en fait, il serait relativement bon conducteur par rapport à cette dernière) et sa présence modifierait donc les conditions de propagation de l'onde, ce qui perturberait le plasma, éventuellement jusqu'à l'extinction.

Il y aurait toujours une possibilité d'injecter dans les effluents gazeux des gaz additionnels capables d'attaquer le carbone amorphe et de nettoyer le tube en continu, mais cela restreindrait les possibilités d'optimisation pour les processus de conversion dans la phase gazeuse (en fait, il faut tout de même remarquer que  $C_2F_6$  est toujours associé à  $O_2$  dans les procédés de nettoyage de réacteurs, ce qui pourrait très bien s'avérer suffisant).

Des essais préliminaires montrent que la destruction d'une fraction important du flux de  $C_2F_6$  requiert l'application d'une puissance micro-onde incidente plus élevée que pour un même flux de  $SF_6$ . Plus précisément, il existe une assez forte probabilité de transformation de  $C_2F_6$  en  $CF_4$ , lequel est au moins aussi difficile à dissocier que  $SF_6$ .

Il est toutefois à noter que, même sans apport d' $O_2$  ( $C_2F_6 + Ar$  seulement), il ne semble pas qu'il se produise un quelconque dépôt de carbone sur le tube, et que le plasma n'est pas perturbé au cours du traitement. Toutefois l'attaque de la paroi du tube de silice par les espèces fluorées peut constituer une source non négligeable d'oxygène.

Le traitement de  $C_2F_6$  a été effectué avec une puissance micro-onde incidente de 400 W et des débits incidents de 300 sccm Ar dans le tube externe 83 et de 100 sccm Ar, 50 sccm de gaz adjuvant constitué par du  $O_2$  et 50 sccm de  $C_2F_6$  dans le tube central interne 84.

La décharge étant établie, on obtient en sortie de plasma le spectre infrarouge de la figure 6. Aucun des pics correspondant à  $C_2F_6$  n'est observable, mais il y a eu génération d'une faible concentration de  $CF_4$ . Les autres produits de transformation identifiés sont le  $CO_2$ , le  $CO$ , le  $SiF_4$  ainsi que du  $CO$ , qui sont pour la plupart connus pour réagir avec la chaux sodée humide, sauf en ce qui concerne  $CO$ .

Le spectre d'analyse infrarouge après la cartouche (figure 7) montre que les quantités résiduelles pour  $SiF_4$  et  $COF_2$  sont très probablement en dessous des VME. Il n'y a en effet pas de signal détectable. En revanche, il faudrait quantifier la concentration de  $CO$  pour vérifier qu'elle se trouve bien sous la VME pour cette molécule (50 ppm).

La génération de  $CF_4$  dans le système introduit une certaine ambiguïté sur la définition de l'efficacité de destruction. En effet, il est à noter que ce composé est réputé sans aucune toxicité et n'a pas de VME. Il ne peut donc y avoir de limite absolue réglementaire aux con-

centrations rejetées. D'autre part les normes de rejet en préparation pour les gaz à effet de serre portent sur une réduction relative (ex. 80% des concentrations initiales). Or, il n'y a pas de  $CF_4$  dans les effluents à traiter. On remarquera toutefois que la concentration finale de  $CF_4$  semble assez faible par rapport à la concentration initiale de  $C_2F_6$ .

Cependant, une augmentation du débit d'oxygène à 100 sccm a montré que les réactions dans la décharge ne produisent plus globalement de  $CF_4$ . On constate donc qu'en termes d'efficacité de destruction les résultats sont également très positifs dans le cas de  $C_2F_6$ . En revanche, le problème de l'attaque du tube à décharge 16 se pose avec plus d'acuité du fait, entre autre, de l'augmentation de la densité de puissance micro-ondes dans la décharge.

Pour pallier cet inconvénient, il est possible de réaliser le tube à décharge en un matériau nettement moins susceptible d'être attaqué par les espèces fluorées excitées, par exemple en céramique, comme l'alumine. On vérifie facilement qu'un tube d'alumine immergée dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ne subit sensiblement pas de dégradation. Toutefois, ce matériau présente un inconvénient, en raison de sa très grande sensibilité aux chocs thermiques lors de l'amorçage et de la coupure du plasma.

Cependant, l'effet de ces chocs thermiques peut être atténué en prévoyant un refroidissement par circulation d'un liquide à la périphérie du tube à décharge. Un tube concentrique externe réalisé en silice assure le confinement du fluide de refroidissement, qui circule dans l'espace cylindrique formé entre les deux tubes. Le liquide de refroidissement est en particulier de l'eau.

On a représenté sur la figure 8 un tube à décharge 86 réalisé tel que décrit ci-dessus.

On voit sur cette figure le tube à décharge 86 en céramique entouré du tube externe 88 en silice, ces deux tubes étant placés dans un manchon 90, similaire au manchon décrit précédemment.

On voit en outre sur cette figure que, comme dans l'exemple de réalisation précédent, le manchon 90 est raccordé à un circuit de refroidissement 91 partiellement représenté.

De même, une circulation de gaz de refroidissement délivré par une conduite 92 d'alimentation correspondante, est également prévue dans l'espace compris entre le manchon 90 et le tube en silice 88. Toutefois, ce refroidissement gazeux est ici optionnel du fait de la présence du refroidissement par eau du tube à décharge, qui est en général nettement plus efficace que le premier.

L'eau de refroidissement circule dans l'espace compris entre le tube à décharge 86 et le tube externe en silice 88, entre une tubulure d'entrée 93 et une tubulure de sortie 94. Si l'on utilise de l'eau de ville en circuit ouvert, la pression d'entrée est celle du réseau et l'eau extraite de la tubulure de sortie 94 est rejetée à l'égout.

Si l'on utilise au contraire un refroidissement en cir-

cuit fermé, ce dernier comporte à l'extérieur du tube à décharge des dispositifs de pompage et de refroidissement en continu appropriés, non représentés.

Des raccords 95 et 96 sont conçus comme on le voit de manière à assurer l'étanchéité de l'espace inter-tubulaire où circule l'eau de refroidissement vis à vis du milieu ambiant.

En outre, le gaz vecteur et les gaz à traiter sont fournis simultanément à l'aide d'une conduite d'alimentation connectée à l'extrémité amont 97 du tube à décharge 86 à l'aide d'un raccord approprié non représenté.

Les gaz traités sont ensuite fournis à une unité de traitement similaire à celle décrite précédemment à l'aide d'une canalisation raccordée à l'extrémité aval 98 du tube à décharge 86 par l'intermédiaire d'un raccord approprié non représenté.

Il est à noter que ce refroidissement par eau ne présente d'intérêt que pour un plasma d'ondes de surface à la pression atmosphérique. En effet, dans ce cas, le plasma très dense engendré emprunte une part appréciable de l'énergie fournie par les micro-ondes, alors que cette énergie ne servirait pratiquement qu'à chauffer l'eau dans le cas d'un plasma moins dense entretenu à basse pression.

Il est cependant nécessaire, même dans le premier cas, de réduire le plus possible l'épaisseur de la couche d'eau de refroidissement, de manière à minimiser les pertes d'énergie électromagnétiques dans cette dernière.

Des résultats satisfaisants ont été obtenus avec un tube d'alumine de diamètre externe de 5 mm et de diamètre interne de 4 mm avec un débit de  $C_2F_6$  égal à 25 sccm, avec un débit d' $O_2$  égal à 30 sccm et un débit d'argon égal à 500 sccm. Avec une puissance micro-ondes égale à 900 W, non seulement aucun pic de  $C_2F_6$  n'est observable, mais les pics de  $CF_4$  ont également pratiquement disparu.

Toutefois, les différentes expérimentations qui ont été réalisées à l'aide de cette installation ont mis en évidence une certaine saturation des débits admissibles de l'ordre de 50 à 70 sccm ( $cm^3$  standard/mn) ce qui est insuffisant pour beaucoup d'applications.

Il a été en effet constaté qu'au-delà d'une certaine puissance micro-onde fournie par le générateur à l'applicateur surfatron-guide, la fraction dissociée du gaz entrant ( $SF_6$ ,  $C_2F_6$ , etc...) n'augmente pratiquement plus. Dans ce cas, l'énergie micro-onde supplémentaire ne semble servir qu'à exciter sur des niveaux plus élevés les produits de dissociation et non plus à décomposer davantage de molécules du gaz entrant.

On a représenté sur la figure 9 une installation permettant de pallier cet inconvénient, dans laquelle deux étages 100 et 102 générateurs de plasma associés chacun à un tube à décharge correspondant sont disposés en série.

Ces étages 100 et 102 sont identiques à ceux décrits précédemment en référence aux figures 1 à 3 et leur description ne sera donc pas reprise par la suite.

La canalisation dans laquelle circulent les effluents gazeux en traitement, décrite en référence à la figure 1, a été modifiée pour cette installation de manière à faire passer successivement le courant d'effluent gazeux à traiter selon la flèche F dans le premier étage 100 générateur de plasma puis dans une première cartouche 104 de chaux sodée, puis vers le deuxième étage 102 générateur de plasma et enfin vers une deuxième cartouche 106 de chaux sodée.

De la sorte, la première cartouche de chaux sodée retire du courant gazeux à traiter toutes les espèces dissociées et/ou réactives produites par le premier plasma, de façon que seule la fraction du gaz à traiter, non réagie dans le premier plasma, soit introduite dans le second.

Par ailleurs, des cellules d'analyse 108 et 110, identiques aux cellules décrites précédemment en référence à la figure 1, sont placées de part et d'autre de la deuxième cartouche 106 de chaux sodée.

En outre, deux branches de dérivation 112 et 114 permettent l'analyse des flux gazeux après le passage dans le premier étage 100 générateur de plasma et après la première cartouche 104 de chaux sodée.

Lorsque l'on essaie de faire fonctionner simultanément les deux plasmas avec un mélange  $C_2F_6/O_2/Ar$  semblable à celui utilisé dans l'essai décrit en référence aux figures 6 et 7, on s'aperçoit que le fonctionnement de la deuxième décharge est extrêmement perturbé et en fait s'interrompt au bout de quelques secondes. Il est naturel de supposer que cela est lié à la présence de la cartouche de chaux sodée 104 située en amont de ce second plasma. La chaux sodée peut introduire dans le courant gazeux des éléments susceptibles d'étouffer le plasma en aval.

Tout d'abord, les granulés de chaux sodée du commerce engendrent notoirement de grandes quantités de particules solides de très faible taille non visibles à l'oeil nu. L'effet spectaculaire des ces particules sur le comportement des décharges est bien connu. En particulier, ces particules agissent comme des pièges à électrons extrêmement efficaces et s'opposent donc très fortement à l'entretien des plasmas.

Par ailleurs, pour réagir efficacement avec les effluents gazeux acides, la chaux sodée doit être légèrement humide. La réaction de neutralisation produite dans la chaux sodée produit un surplus d'importantes quantités d'eau. Lorsque de la vapeur d'eau est introduite dans le deuxième générateur de plasma 102, sa dissociation crée d'importantes concentrations d'hydrogène qui tendent également à atténuer fortement le plasma. Il est en effet bien connu qu'il est plus difficile d'entretenir une décharge micro-onde dans l'hydrogène que dans l'argon.

Pour pallier cet inconvénient, on insère entre la première cartouche 104 de chaux sodée et le second étage 102, des moyens de rétention des particules et de l'eau, constitués par exemple d'une cartouche 116 de gel de silice, très efficace pour déshydrater le courant gazeux, et qui semble également ar-

rêter la majeure partie des particules. Si cela n'était pas le cas, on pourrait également disposer un filtre à particules.

En faisant fonctionner cette installation avec une puissance de micro-ondes pour le premier étage 100 égale à 1100 W et une puissance de micro-ondes pour le deuxième étage 102 égale à 800 W, avec un débit de  $C_2F_6$  égal à 200 sccm, un débit d' $O_2$  égal à 215 sccm et un débit d'argon égal à 5000 sccm, 80% de  $C_2F_6$  et du  $CF_4$  engendré sont détruits, ce qui permet d'atteindre les buts imposés par les recommandations ou réglementations en vigueur ou en cours de préparation.

Il est à noter que la description d'un exemple de traitement faite en référence aux figures 4 à 7 se rapporte au traitement de  $SF_6$  et de  $C_2F_6$ , mais bien entendu le procédé de traitement décrit précédemment s'applique également à tous types de gaz perfluorés ou hydrofluorocarbonés, ainsi qu'à d'autres types de gaz halogénés, par exemple les chlorofluorocarbonés.

Par ailleurs, dans la description de l'installation faite précédemment, le plasma est créé à l'aide d'un surfatron-guide. Il est également possible, en variante, de doter l'installation d'autres dispositifs de création de plasma à hautes fréquences, par exemple un surfaguide ou un "Ro-Box" en ce qui concerne les ondes de surface, ou dispositif à cavité résonante, de type connu.

#### Revendications

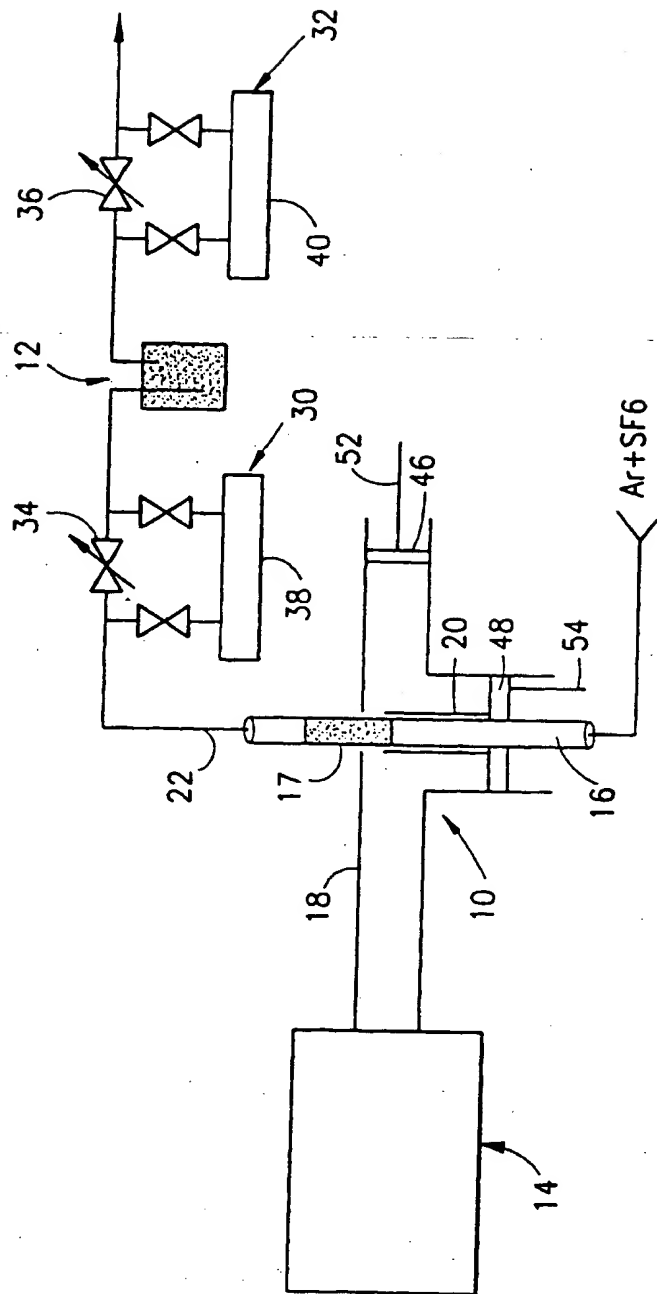
1. Procédé de traitement de gaz perfluorés et/ou hydrofluorocarbonés, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes consistant à :
  - créer un plasma à pression atmosphérique (17) dans au moins un tube creux diélectrique (16) ;
  - faire circuler lesdits gaz à traiter dans ledit au moins un tube diélectrique (16) en contact avec ledit plasma (17) en vue de la dissociation des molécules constitutives desdits gaz pour former des composés réactifs, notamment fluorés ; et
  - faire réagir lesdits composés réactifs formés avec un élément réactif correspondant (12) en vue de leur destruction.
2. Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de création du plasma gazeux consiste à faire circuler un gaz vecteur dans ledit tube diélectrique (16) et à exciter et ioniser ledit gaz vecteur au moyen d'un champ électrique d'une onde électromagnétique progressive de surface circulant dans ledit gaz vecteur et dans ledit tube diélectrique (16) de manière à créer une colonne de plasma (17) hors d'équilibre thermodynamique local.
3. Procédé de traitement selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'onde de surface est produite au moyen d'un excitateur d'ondes de surface (10) de type surfatron-guide.
4. Procédé de traitement selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que ledit gaz vecteur est constitué d'argon.
5. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les gaz perfluorés sont choisis notamment parmi  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $SF_6$ , et  $NF_3$  et en ce que les gaz hydrofluorocarbonés sont choisis parmi  $CHF_3$ ,  $CH_2F_2$ ,  $C_2HF_5$  et  $C_2H_2F_4$ .
6. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape de mélange des gaz à traiter avec au moins un gaz adjuvant, préalable à ladite étape de circulation desdits gaz dans lesdits au moins un tube diélectrique (16).
7. Procédé de traitement selon la revendication 6, caractérisé en ce que le gaz adjuvant est constitué d'oxygène.
8. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite étape consistant à faire réagir lesdits composés réactifs avec ledit élément réactif (12) correspondant consiste à faire réagir les composés réactifs avec un élément réactif choisi parmi de la chaux soignée, de l'eau et une solution aqueuse alcaline.
9. Installation de traitement de gaz perfluorés et/ou hydrofluorocarbonés en vue de leur destruction, pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un excitateur d'ondes de surface (10) à hautes fréquences associé à un guide d'ondes (18) adapté pour acheminer les ondes de surfaces produites par lesdits au moins un excitateur d'ondes (10) vers au moins un tube creux diélectrique (16) alimenté en un gaz vecteur pour y créer un plasma (17) à pression atmosphérique et dans lequel circulent lesdits gaz à traiter, les molécules desdits gaz perfluorés et/ou hydrofluorocarbonés étant dissociées au sein du plasma pour former des composés réactifs, notamment fluorés, et au moins une unité de traitement (12) desdits composés fluorés réactifs disposée en sortie d'un tube creux diélectrique (16) correspondant.
10. Installation selon la revendication 9, caractérisée en ce que chaque excitateur d'ondes de surface (10) est équipé d'un manchon cylindrique (20) en matériau conducteur à l'intérieur duquel est monté

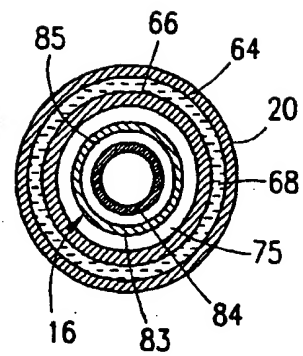
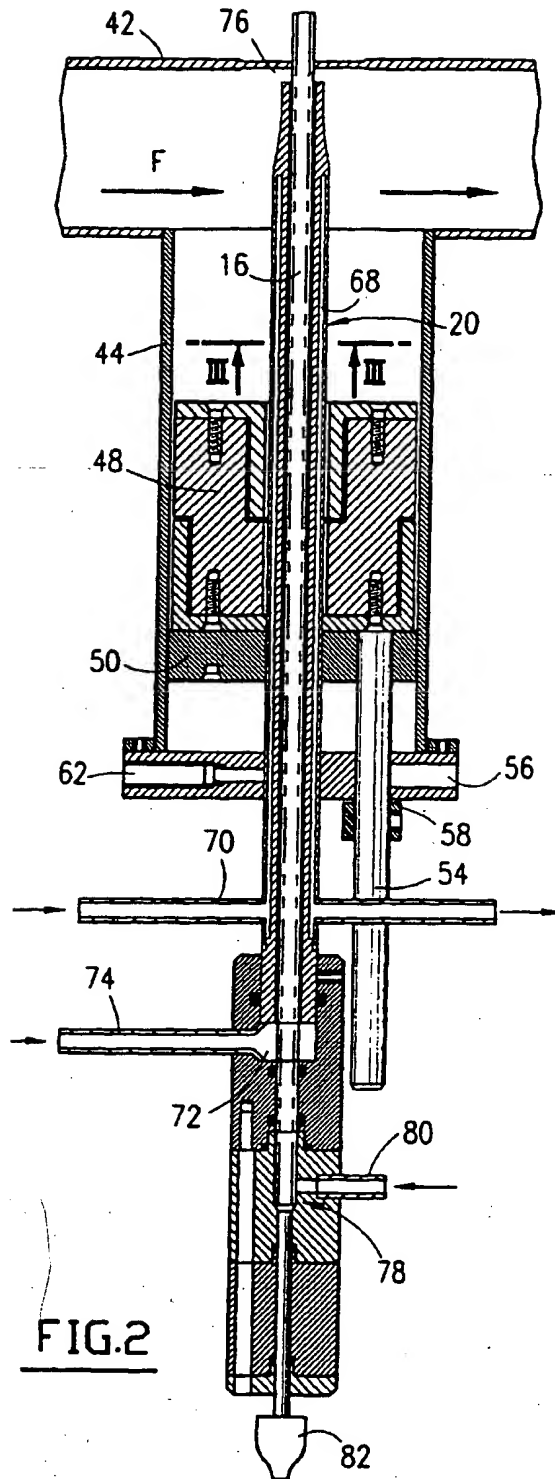
un tube diélectrique (16) correspondant et comporte une zone (76) de concentration des ondes incidentes dans un espace compris entre la paroi interne dudit excitateur (10) et une extrémité libre dudit manchon (20) en vue d'y créer un champ électrique coaxial audit tube (16).

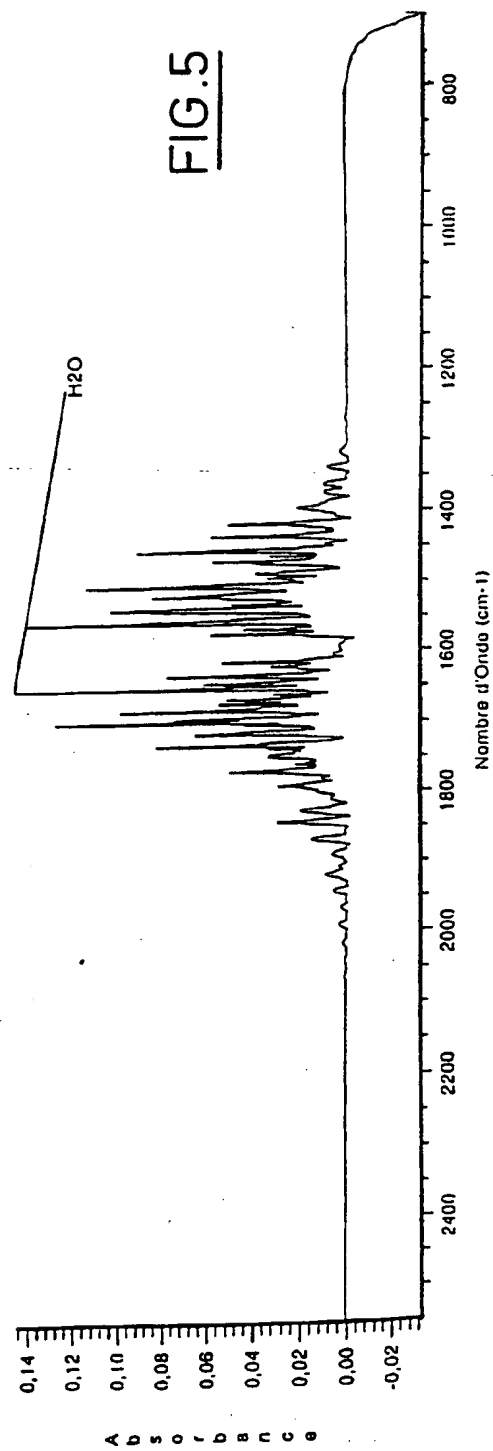
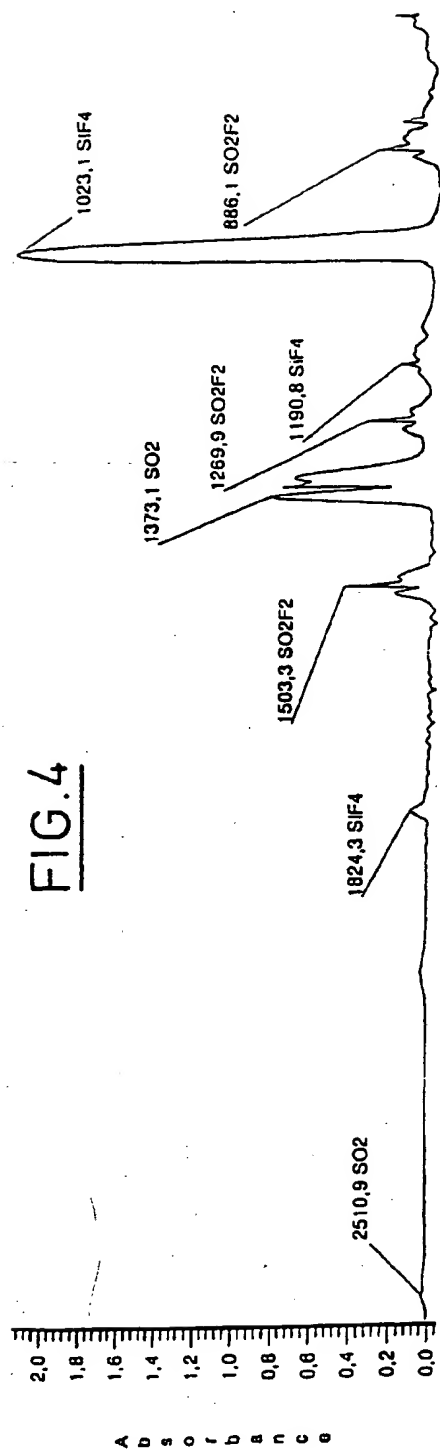
11. Installation selon la revendication 10, caractérisée en ce que ledit manchon (20) comporte un cylindre (66) interne dans lequel est monté ledit tube diélectrique (16) et un cylindre externe (64) délimitant avec ledit cylindre interne (66) une chambre de refroidissement (68) alimentée en liquide de refroidissement.
12. Installation selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que ledit manchon (20) et ledit tube diélectrique (16) étant séparés par un espace (75) cylindrique, elle comporte des moyens d'alimentation dudit espace (75) en gaz de refroidissement.
13. Installation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que ledit tube creux diélectrique (16) est constitué par l'association de deux tubes creux diélectriques proprement dits (83, 84), disposés de façon coaxiale et entre lesquels est ménagée une chambre cylindrique (85) alimentée en gaz vecteur, lesdits gaz perfluorés et/ou hydrofluorocarbonés circulant dans le tube interne (84).
14. Installation selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée en ce que ledit tube diélectrique (16) est réalisé en un matériau insensible aux espèces fluorées, notamment en une céramique telle que l'alumine.
15. Installation selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre un tube en silice (88) coaxial audit tube diélectrique (86) et entre lesquels circule un fluide de refroidissement.
16. Installation selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisée en ce que chaque excitateur d'ondes de surface est muni de moyens de réglage d'impédance comportant un piston coaxial (48) formant piège en quart d'onde espacé de la paroi du manchon cylindrique externe (44) dans lequel coulisse le piston.
17. Installation selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, caractérisée en ce que la paroi de chaque excitateur voisine de la zone de concentration (76) des ondes incidentes est amincie.
18. Installation selon l'une quelconque des revendications 9 à 17, caractérisée en ce que lesdites au

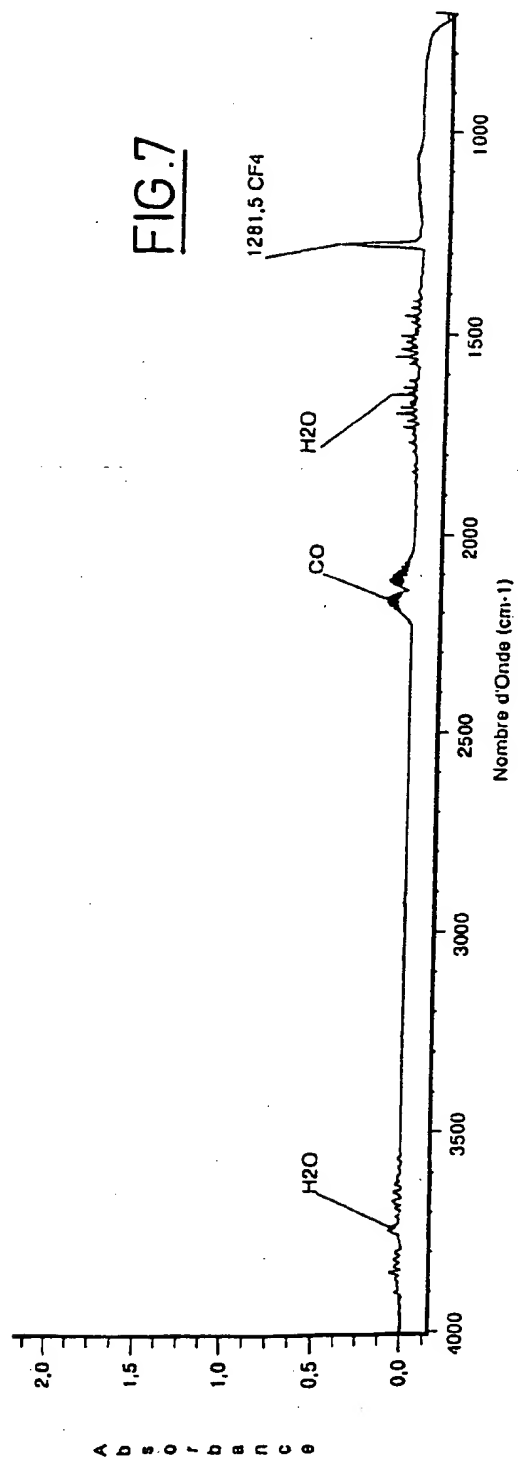
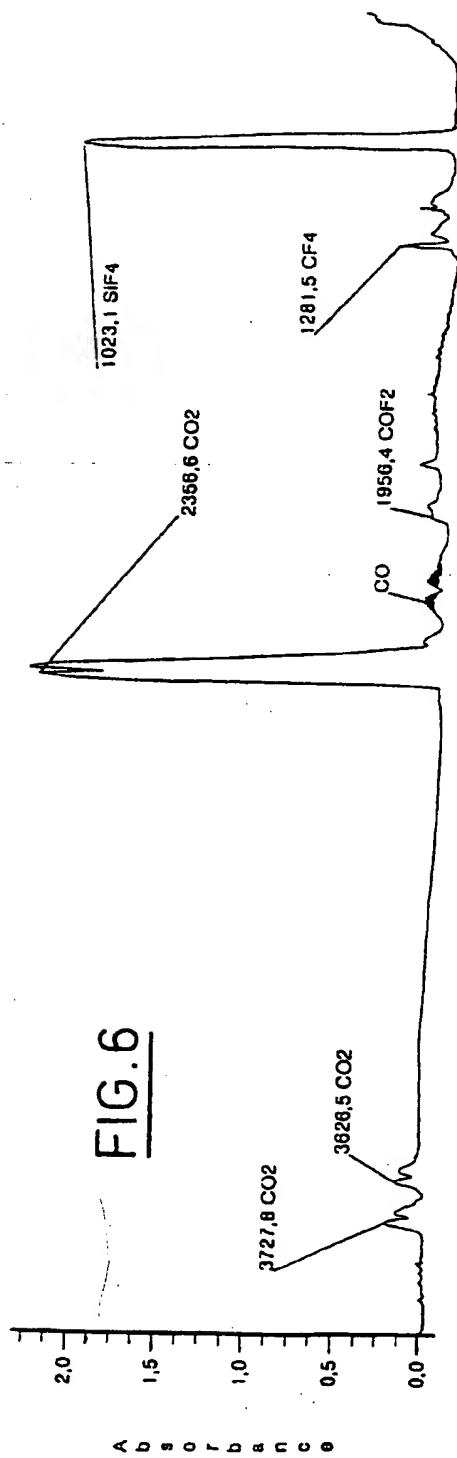
moins une unité de traitement desdits composés stables réactifs sont constituées chacune par une cartouche de chaux sodée (12).

19. Installation selon l'une quelconque des revendications 9 à 18, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins deux excitateurs d'ondes de surface (100,102) à hautes fréquences placés en série, au moins deux unités de traitement (104,106) desdits gaz réactifs, notamment fluorés, disposées chacune en sortie d'un excitateur (100,102) correspondant, et au moins une unité de déshydratation (116) interposée entre lesdits au moins deux excitateurs (100,102).
20. Installation selon l'une quelconque des revendications 9 à 19, caractérisée en ce que lesdits excitateurs d'ondes de surface sont constitués chacun par un excitateur de type surfatron-guide.

FIG.1









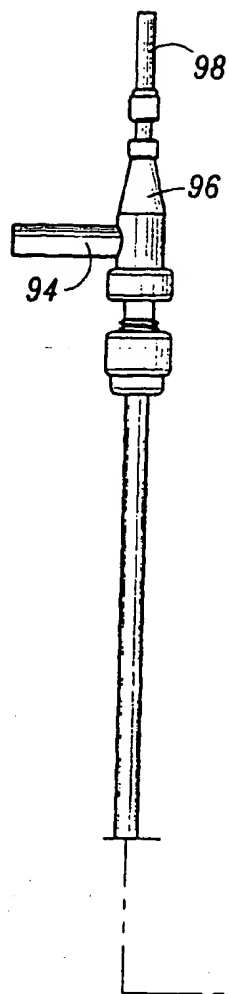
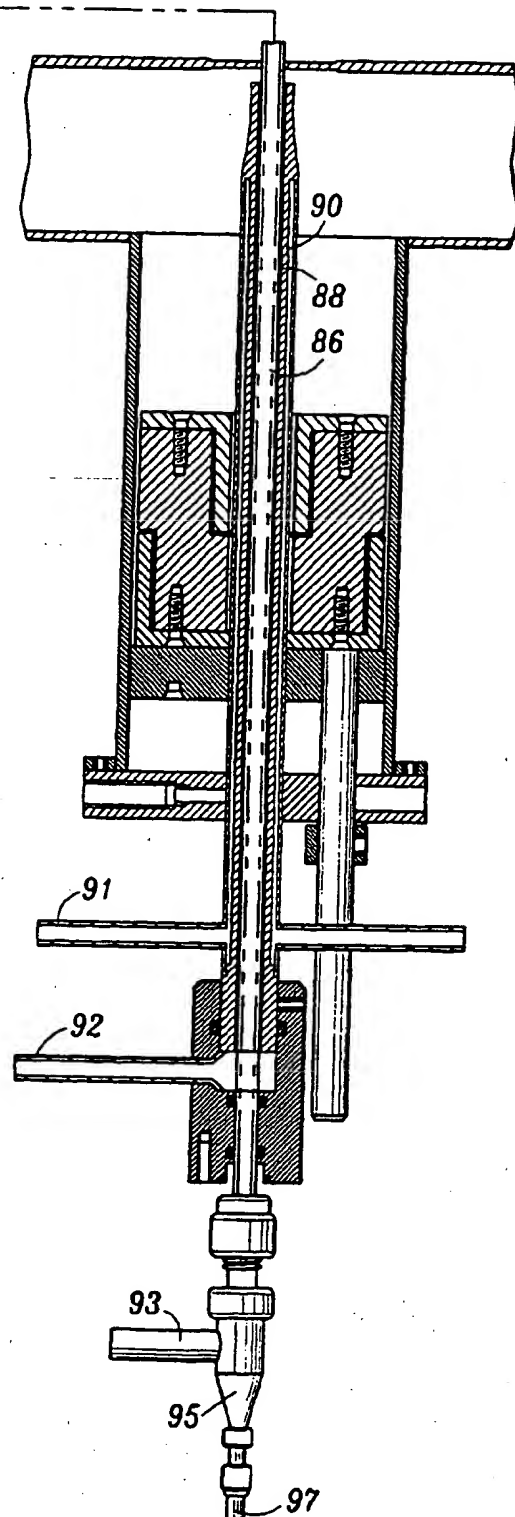
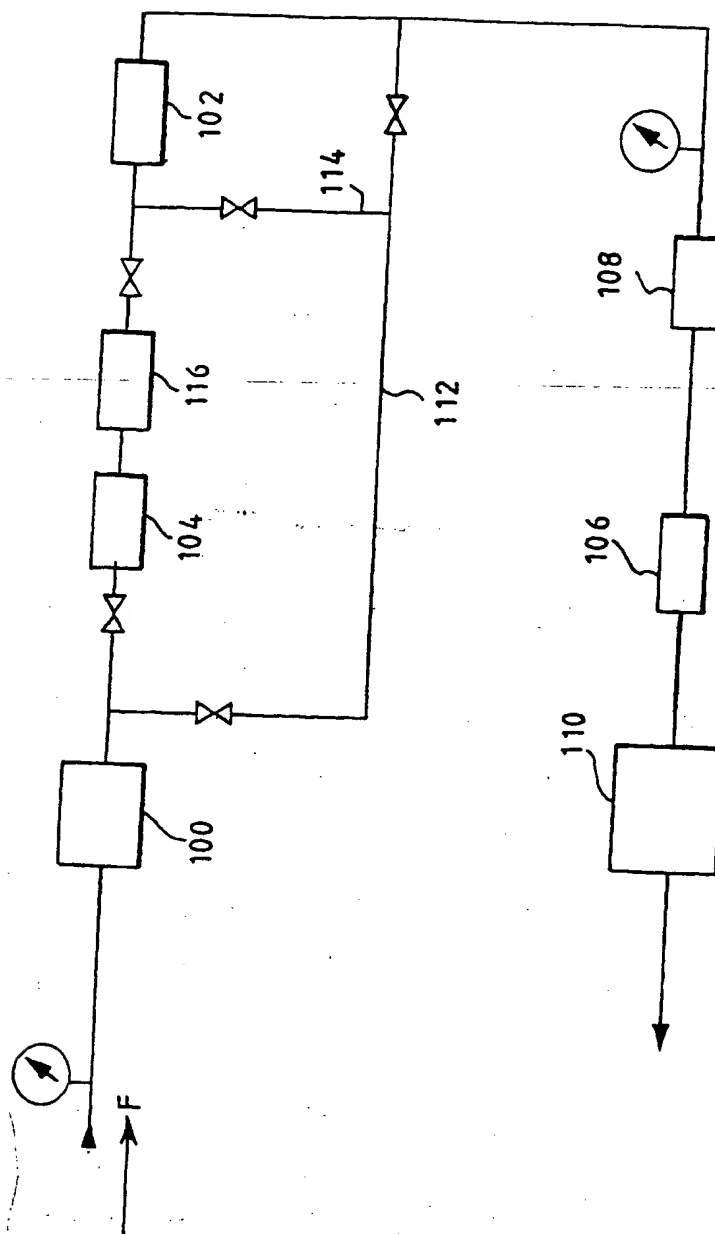


FIG.8



FIG. 9

Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 97 40 1628

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cls)
X	EP 0 602 510 A (EC CHEM IND CO ; ITOCHU FINE CHEMICAL CORP (JP)) 22 juin 1994	1-5,8	B01D53/70
A	* page 2, ligne 48 - page 3, ligne 49; figures 1-3 *	9-20	B01D53/32
A	DE 44 28 418 A (BUCK CHEM TECH WERKE) 15 février 1996	1-8	
	* abrégé; revendication 1 *		
A	EP 0 295 083 A (EFTHIMION PHILIP C DR ; COTTRELL RES INC (US)) 14 décembre 1988	9-20	
	* abrégé; revendication 1 *		
A	US 5 300 202 A (MOEGEL HELMUT) 5 avril 1994	9-20	
	* colonne 4, ligne 10 - ligne 36; revendication 25; figure 2 *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cls)
			B01D B01J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23 octobre 1997	Examineur Faria, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03 82 (P4-C102)